

88181 RT

PCT/EP200 4/ 00 7296

Mod. C.E. - 1-406. 08. 2004

6221

EP 04107296

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 23 SEP 2004

WIPO

PCT

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N° MI 2003 A 001420 del 11.07.2003**



Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

Roma, li. **22 LUG. 2004**

IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotto

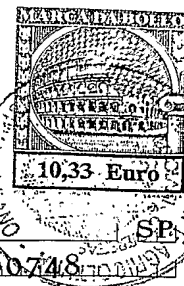
Giampietro Carlotto

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione POLIMERI EUROPA S.p.A.
Residenza BRINDISI - Via E. Fermi, 4 codice 01768800748
2) Denominazione _____
Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome CAVALIERE Giambattista e ALTRI cod. fiscale 07562850151
denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE S.p.A. - BREVETTI E LICENZE
via F. MARITANO n. 26 città SAN DONATO MIL. SE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) C08D

gruppo/sottogruppo _____

"POLIMERI VINILAROMATICI RINFORZATI CON GOMMA"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA _____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) CASALINI Alessandro 3) ROSSI Anna Grazia
2) MONTI Luca 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) <u>NESSUNA</u>				
2) _____				

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

N. es.	PROV	n. pag.	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 1) <u>1</u>	<u>PROV</u>	<u>29</u>	
Doc. 2) <u>1</u>	<u>PROV</u>	<u>03</u>	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) <u>1</u>	<u>RIS</u>		designazione inventore
Doc. 4) <u>1</u>	<u>RIS</u>		documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 5) <u>1</u>	<u>RIS</u>		autorizzazione o atto di cessione
Doc. 6) <u>1</u>	<u>RIS</u>		nominativo completo del richiedente
Doc. 7) <u>1</u>			

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

8) attestati di versamento, totale Euro 291,80.- (DUECENTONOVANTUNO/80.-) obbligatorioCOMPILATO IL 09/07/2003FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) IL MANDATARIOCONTINUA SI/NO NOIng. Giambattista CAVALIEREDEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

MILANO

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANOcodice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 001420

Reg. A.

L'anno DEEMILATREUNDICIdel mese di LUGLIO

Il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di _____ fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORBONEST

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M12003A001420

REG. A

DATA DI DEPOSITO

M12003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. TITOLO

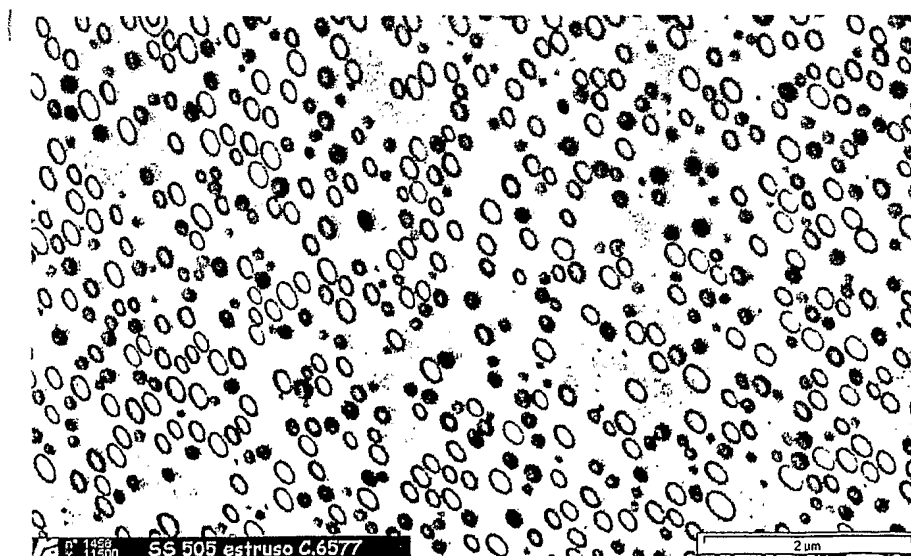
"POLIMERI VINILAROMATICI RINFORZATI CON GOMMA"

L. RIASSUNTO

Polimeri vinilaromatici rinforzati con gomma a morfologia strettamente bimodale che comprendono dal 55 al 90% in peso di matrice polimerica rigida e dal 10 al 45% in peso di una fase gommosa dispersa all'interno di detta matrice polimerica rigida sotto forma di particelle aggraffate ed occluse ed in cui dette particelle di gomma sono costituite dal 60 al 99% in peso da particelle di morfologia a capsule o "core-shell" e da 1 al 40% in peso da particelle a morfologia a salami, dette percentuali essendo misurate sulla base del peso delle sole particelle di gomma.

M. DISEGNO

FIGURA 1: ESEMPIO 1 - ANALISI T.E.M. X 11500



Titolo: Polimeri vinilaromatici rinforzati con gomma

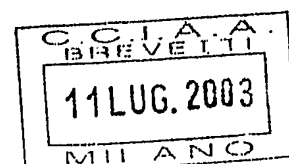
A nome: Polimeri Europa S.p.A. con sede in Brindisi, via Enrico
Fermi 4

MI 20034001420

La presente invenzione si riferisce a polimeri
vinilaromatici rinforzati con gomma.


Più in particolare la presente invenzione si riferisce a
composizioni comprendenti una matrice rigida costituita da
polimeri o copolimeri vinilaromatici ed una fase gommosa
dispersa nella matrice sotto forma di particelle con
distribuzione o morfologia strettamente bimodale. Con il
termine "distribuzione o morfologia strettamente bimodale" come
usato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni si
intende indicare un insieme di particelle di gomma, disperse
casualmente all'interno di una matrice polimerica rigida, in
cui tali particelle presentano una morfologia bimodale
rappresentata esclusivamente da una prima classe di particelle
(moda prevalente) con struttura a "capsule", o "core-shell", di
dimensioni medie in volume comprese fra 0,15 e 0,25 μm e da una
seconda classe di particelle (moda subvalente) con struttura
cosiddetta a salami, di dimensioni medie in volume comprese fra
1 e 5 μm , ed assenza completa di particelle con dimensionale o
struttura intermedia alle due classi precedenti.

E' noto che le caratteristiche chimico-fisiche e le
proprietà meccaniche dei polimeri vinilaromatici rinforzati con



gomma, in particolare del polistirene antiurto (HIPS), dipendono da una molteplicità di fattori fra cui le dimensioni delle particelle gommose graffate sulla matrice polimerica e reticolate.

E' anche noto che certe proprietà, quali la resistenza all'urto e la lucentezza superficiale (gloss), in particolare negli HIPS, sono influenzate in maniera contrapposta dalla dimensione media e dalla distribuzione dei diametri delle particelle gommose, per una data concentrazione di gomma. Precisamente, le particelle "grandi" incrementano la resistenza all'urto del materiale a scapito della lucentezza mentre le particelle "piccole" ne riducono la tenacità ma lo rendono molto lucido.



Sono stati proposti in letteratura metodi per ottenere polimeri vinilaromatici rinforzati con gomma, ad esempio polistireni rinforzati con gomma, che presentino una buona lucentezza superficiale combinata, al tempo stesso, ad una buona resistenza all'urto. Ad esempio, uno di questi metodi prevede l'aggiunta, nella matrice polimerica, di un limitato numero di particelle "grandi" ad una maggioranza di particelle gommose "piccole" già presenti. I prodotti che si ottengono vengono genericamente definiti come polimeri vinilaromatici antiurto a distribuzione bimodale delle dimensioni delle particelle gommose.

Nel caso degli HIPS, questa combinazione porta

all'ottenimento di un prodotto con una sinergia nella resistenza all'urto combinata ad un'eccellente lucentezza superficiale.

Il brevetto USA 4.153.645, ad esempio, descrive un HIPS con migliorato bilancio di proprietà ottenuto mescolando meccanicamente (melt-blending) 50-85% in peso di un polistirene antiurto contenente particelle gombose fini (con un diametro medio di circa 0,2-0,9 μm) con 15-50% in peso di un polistirene antiurto contenente particelle gombose più grandi (diametro medio di circa 2-5 μm). Secondo questo brevetto, il prodotto finale ottenuto, mescolando i due HIPS, presenta valori di resistenza all'urto o alla flessione superiori a quelli che si sarebbero attesi applicando la regola delle miscele, senza che si registrino diminuzioni nelle altre proprietà fisiche.

438

Con lo stesso tipo di processo (melt-blending), il brevetto USA 4.493.922 descrive un HIPS a morfologia bimodale costituito da 60-95% in peso di particelle a "capsule", aventi diametro compreso fra 0,2 e 0,6 μm , e da 40-5% in peso di particelle a morfologia a "cellule" e/o "coil" aventi diametro compreso fra 2 e 8 μm .

I brevetti USA 4.221.883; USA 4.334.039; EP 96.447; USA 4.254.236; EP 15.752; e le domande di brevetto internazionali WO98/52985; WO99/09080 descrivono il cosiddetto processo di "split-feed polymerization" per produrre HIPS a morfologia bimodale che consente di migliorare il bilancio lucentezza-

8

impatto. Secondo tale tipo di processo, nei due terzi di un reattore di prepolimerizzazione si produce la moda prevalente a particelle piccole, alimentando una dissoluzione in stirene di una gomma polibutadienica a bassa viscosità o di un copolimero a blocchi di composizione opportuna. Nel restante un terzo del reattore, si alimenta una seconda dissoluzione in stirene di una gomma polibutadienica ad alta viscosità. A contatto con il prepolimero precedentemente formato, il polibutadiene ad alta viscosità va incontro ad una rapida inversione di fase, formando particelle grandi, scarsamente graffate e non facilmente modulabili come dimensionale.

421

Nel brevetto USA 5.240.993 si descrive un metodo ("parallel polymerization") per la preparazione di polimeri vinilaromatici antiurto, caratterizzati da una distribuzione bimodale della fase gommosa, secondo un processo in massa continua in cui si utilizzano due reattori a pistone disposti in parallelo. In uno dei due reattori si prepara un primo prepolimero contenente una fase gommosa a particelle piccole mentre nell'altro reattore si prepara un secondo prepolimero contenente una fase gommosa a particelle grosse. All'uscita dei due reattori, i flussi polimerici sono miscelati e la polimerizzazione è completata in un terzo reattore, sempre a pistone, detto di finitura.

Una versione semplificata di tale processo è descritta in WO97/39040 secondo cui, nella prima metà di un reattore di



prepolimerizzazione si producono particelle grandi, alimentando un'opportuna soluzione in stirene di gomma ad alta viscosità, in condizioni tali da garantire una buona efficienza di innesto ed un accurato controllo della dimensionale. Nella seconda metà dello stesso reattore, il prepolimero a particelle grandi viene miscelato in opportune proporzioni con un secondo prepolimero a particelle fini, prodotto precedentemente in un reattore disposto in serie con il primo.

438

Inconveniente dei processi dei tipi sopra elencati è quello di richiedere:

1. Nel caso del "melt blending", l'impiego di una fase di compounding con conseguente aggravio dei costi produttivi oppure la preparazione di componenti HIPS non facilmente commercializzabili come tali.
2. Nel caso della "parallel polymerization" o della "split-feed polymerization", lo sviluppo e la costruzione di impianti industriali configurati in maniera molto più complessa (reattori di prepolimerizzazione in parallelo, alimentazioni ritardate di dissoluzioni di gomma, reattori con setti divisorii) e dotati di sistemi di controllo assai più sofisticati degli usuali impianti con reattori di polimerizzazione in serie, utilizzati per la preparazione di HIPS convenzionali.

Oltre ai sistemi che prevedono la preparazione di HIPS con distribuzione bimodale delle particelle gommose di rinforzo

attraverso miscelazione di prodotti pre-formati, sono stati proposti metodi "chimici" alternativi che consentono di ottenere queste particolari morfologie operando sulle formulazioni delle miscele di reazione e di utilizzare gli stessi assetti produttivi utilizzati per gli HIPS tradizionali.

Ad esempio il brevetto europeo 418.042 descrive un metodo per produrre polimeri vinilaromatici rinforzati con gomma, in cui le particelle hanno una distribuzione "generalmente bimodale" o una distribuzione allargata e comprendente, oltre alla moda prevalente fine (0,1-0,8 μm) e alla moda suvalente grossa (2-6 μm), anche una terza classe di particelle con dimensionale intermedia (0,8-2,0 μm). Tale distribuzione viene ottenuta con un polibutadiene a medio cis caratterizzato da una distribuzione bimodale dei pesi molecolari e commercializzato con il nome di ASAPRENE 760 A.

Analogamente, il brevetto europeo 731.016 descrive l'ottenimento di HIPS a morfologia bimodale utilizzando in un assetto reattoristico convenzionale una fase elastomerica (sciolta in stirene) costituita da un polibutadiene a medio cis e a bassa viscosità e da un polibutadiene ad alto cis e alta viscosità.

Il brevetto europeo 726.280 descrive l'ottenimento di HIPS a morfologia bimodale, introducendo particolari concentrazioni di radicali nitrossili stabili nella polimerizzazione di HIPS, con assetto reattoristico

convenzionale e con una gomma polibutadienica ad alto cis.

similmente la domanda di brevetto internazionale WO03/033559 descrive HIPS a morfologia pseudo bimodale ottenibili introducendo particolari concentrazioni di materiali nanocompositi funzionalizzati nella polimerizzazione di HIPS con assetto reattoristico convenzionale. La funzione del materiale nanocomposito è quella di trasformare una quota di particelle gommosi grandi in particelle gommosi fini.

In tutti questi brevetti, tuttavia, i metodi proposti presentano almeno l'inconveniente di non fornire morfologie delle particelle di gomma "strettamente bimodali" ma solo "generalmente bimodali" o semplicemente "allargate".

Infine, il brevetto europeo 620.236 propone un metodo per l'ottenimento di HIPS a morfologia "strettamente bimodale". Secondo tale metodo, una piccola quantità di HIPS con particelle grandi viene disciolto in stirene insieme alla gomma polibutadienica o al copolimero a blocchi stirene-butadiene necessari a produrre la moda prevalente a particelle piccole. La soluzione così ottenuta viene polimerizzata con un assetto impiantistico convenzionale. Durante tutta la polimerizzazione le particelle gommosi reticolate di HIPS preformato non sono soggette a retroinversione ma mantengono inalterata la loro struttura e la loro dimensionale, mentre la gomma polibutadienica o il copolimero stirene-butadiene danno origine a particelle fini con struttura e dimensionale corrispondenti.

Il limite fondamentale della soluzione tecnica proposta in questo brevetto è rappresentato dalla percentuale massima di HIPS preformato che può essere disciolto in stirene insieme alla gomma (inferiore al 5%).

La Richiedente ha ora trovato nuovi polimeri vinilaromatici rinforzati con gomma, con distribuzione strettamente bimodale delle particelle gommose, che non presentano gli inconvenienti tipici dei prodotti della tecnica nota, che sono ottenibili con assetti produttivi standard e che presentano eccellenti proprietà fisico/meccaniche, soprattutto in termini di lucentezza superficiale e resistenza all'urto.

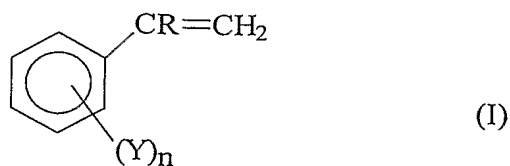
Costituiscono, pertanto, oggetto della presente invenzione i (co)polimeri vinilaromatici rinforzati con gomma a morfologia strettamente bimodale che comprendono dal 55 al 90% in peso di matrice polimerica rigida e dal 10 al 45% in peso di una fase gommosa dispersa all'interno di detta matrice polimerica rigida sotto forma di particelle aggraffate ed occluse ed in cui dette particelle di gomma sono costituite dal 60 al 99% in peso, preferibilmente 70-95%, da particelle di morfologia a capsule o "core-shell" e da 1 al 40% in peso, preferibilmente 5-30%, da particelle a morfologia a salami, dette percentuali essendo misurate sulla base del peso delle sole particelle di gomma.

Con il termine "(co)polimero vinilaromatico", come usato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni, si intende

4/3



essenzialmente un prodotto ottenuto dalla polimerizzazione di almeno un monomero che risponde alla seguente formula generale:



in cui R è un idrogeno o un gruppo metile, n è zero o un intero compreso fra 1 e 5 e Y è un alogeno, come cloro o bromo, o un radicale alchilico o alcossilico avente da 1 a 4 atomi di carbonio.

Esempi di monomeri vinilaromatici aventi la formula generale identificata sopra sono: stirene, α -metilstirene, metilstirene, etilstirene, butilstirene, dimetilstirene, mono-, di-, tri-, tetra- e penta-clorostirene, bromo-stirene, metossi-stirene, acetossi-stirene, ecc. Monomeri vinilaromatici preferiti sono stirene e α -metilstirene.

I monomeri vinilaromatici di formula generale (I) possono essere utilizzati da soli o in miscela con altri monomeri copolimerizzabili. La quantità di monomero copolimerizzabile è compresa fino al 40% in peso, generalmente dal 15 al 35%, sul totale della miscela di monomeri. Esempi di tali monomeri sono l'acido (met)acrilico, gli esteri alchilici $\text{C}_1\text{-C}_4$ dell'acido (met)acrilico come metil acrilato, metilmetacrilato, etil acrilato, etilmetacrilato, isopropil acrilato, butil acrilato, le ammidi ed i nitrili dell'acido (met)acrilico come acrilammide, metacrilammide, acrilonitrile, metacrilonitrile,

il butadiene, l'etilene, il divinilbenzene, l'anidride maleica, ecc. Monomeri copolimerizzabili preferiti sono acrilonitrile e metilmetacrilato.

Secondo la presente invenzione le particelle core-shell hanno un diametro medio compreso fra 0.10 e 0.30 μm , preferibilmente fra 0.15 e 0.25 μm mentre le particelle con struttura a salami hanno un diametro medio compreso fra 1 e 5 μm , preferibilmente fra 2 e 4 μm . Il diametro (D_v) delle particelle è stato misurato mediante la seguente formula generale:

$$D_v = \sum N_i (D_i)^4 / \sum N_i (D_i)^3$$

dove N_i e D_i rappresentano il numero N_i di particelle aventi il diametro D_i .

Prodotti elastomerici in grado di fornire una fase gommosa dispersa nella matrice rigida polimerica sotto forma di particelle aggraffate ed occluse con morfologia a capsule o "core-shell" sono scelti fra gli omopolimeri ed i copolimeri di 1,3-alcadieni contenenti 40-100% in peso di monomero 1,3-alcadiene, ad esempio 1,3-butadiene, e 0-60% in peso di uno o più monomeri monoetilenicamente insaturi scelti fra stirene, acrilonitrile, α -metilstirene, metil metacrilato, etil acrilato.

Esempi di copolimeri di 1,3-alcadieni sono i copolimeri a blocchi stirene-butadiene come le gomme lineari biblocco del tipo S-B, dove S rappresenta un blocco polistirenico di peso

molecolare medio Mw compreso fra 5.000 e 80.000 mentre B rappresenta un blocco polibutadienico di peso molecolare medio Mw compreso fra 2.000 e 250.000. In queste gomme la quantità di blocco S è compresa tra 10 e 50% in peso rispetto al totale della gomma S-B. Prodotto preferito è il copolimero a blocchi stirene-butadiene avente un contenuto di stirene pari al 40% in peso e viscosità in soluzione, misurata a 23°C in una soluzione al 5% in peso in stirene, compresa fra 35 e 50 cPs.

4/21

Prodotti elastomerici in grado di fornire una fase gommosa dispersa nella matrice rigida polimerica sotto forma di particelle aggraffate ed occluse con morfologia a salami sono scelti fra gli omopolimeri ed i copolimeri di olefine o di 1,3-alcadieni incompatibili con i prodotti elastomerici che forniscono la fase gommosa a capsule. Il criterio di scelta di detti elastomeri incompatibili è che sia maggiore o uguale a 0,5 la differenza fra il parametro di solubilità (δ), secondo Hildebrand, dell'elastomero che produce le particelle gommosose a "capsule" e il parametro di solubilità, sempre secondo Hildebrand, dell'elastomero che produce le particelle gommosose a "salami". Informazioni sul parametro di solubilità si trovano in "CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters" - Allan F.M. Barton - CRC Press Boca Raton, Boston.

Pertanto, se per ottenere particelle a "capsule" si impiega un copolimero stirene-butadiene 40/60 ($\delta = 8,7$),

elastomeri idonei per l'ottenimento delle particelle gommose a "salami" sono il poliisobutene ($\delta = 7,9$), il poliisoprene-co-isobutene o gomma butile ($\delta = 7,8$), il poliisoprene ($\delta = 8,2$), la gomma EPDM ($\delta = 8,05$). Prodotto preferito è il poliisoprene con viscosità in soluzione, misurata come sopra, compresa fra 100 e 1000 cps.

I (co)polimeri rinforzati con gomma oggetto della presente invenzione possono essere addizionati con i convenzionali additivi, generalmente impiegati con i (co)polimeri vinilaromatici tradizionali, quali pigmenti, agenti stabilizzanti, plastificanti, ritardanti di fiamma, antistatici, agenti distaccanti, ecc.

Costituisce ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento in massa-continua per la preparazione dei (co)polimeri vinilaromatici rinforzati con gomma a morfologia strettamente bimodale costituiti dal 55 al 90% in peso di matrice polimerica rigida e dal 10 al 45% in peso di una fase gommosa dispersa all'interno di detta matrice polimerica rigida sotto forma di particelle aggraffate ed occluse ed in cui dette particelle di gomma sono costituite dal 60 al 99% in peso da particelle di morfologia a capsule o "core-shell" e da 1 al 40% in peso, preferibilmente 5-30%, da particelle a morfologia a salami, detto procedimento comprendendo:

- i) sciogliere dal 3 al 20 % in peso di una gomma scelta fra gli omopolimeri ed i copolimeri di 1,3-alcadieni contenenti

4/1



40-100% in peso di monomero 1,3-alcadiene, e 0-60% in peso di uno o più monomeri monoetilenicamente insaturi, aventi parametro di solubilità (δ_1), e da 0,05 a 8,0% in peso di una gomma scelta fra gli omopolimeri ed i copolimeri di olefine o di 1,3-alcadieni incompatibili con la gomma precedente, aventi parametro di solubilità (δ_2) tale per cui $\delta_1 - \delta_2 \geq 0,5$, in un liquido costituito essenzialmente da almeno un monomero vinilaromatico;

- ii) polimerizzare la soluzione risultante a temperatura compresa fra 50 e 250°C eventualmente in presenza di iniziatori di polimerizzazione e/o trasferitori di catena;
- iii) recuperare il (co)polimero vinilaromatico così ottenuto.

Il procedimento oggetto della presente invenzione può essere realizzato in continuo attraverso i dispositivi convenzionalmente utilizzati per preparare i (co)polimeri vinilaromatici rinforzati tradizionali, come i reattori a pistone PFR o i reattori CFSTR le cui condizioni operative sono descritte, ad esempio, nei brevetti USA 2.727.884 o 3.903.202.

Le gomme vengono disciolte nei monomeri eventualmente in presenza di un solvente inerte in quantità comprese fra 5 e 20% in peso rispetto al totale. Esempi di solventi inerti che possono essere impiegati nel procedimento oggetto della presente invenzione comprendono gli idrocarburi aromatici che sono liquidi alla temperatura di polimerizzazione come, ad esempio, toluene, etilbenzene, xileni, o loro miscele. La

dissoluzione delle gomme nella miscela di monomeri ed eventuale solvente è realizzata in un miscelatore mantenuto a temperatura non superiore a 100°C.

Durante la reazione di polimerizzazione, i reattori sono mantenuti ad una pressione superiore a quella alla quale si ha l'evaporazione dei componenti alimentati. Di solito la pressione è compresa fra 0,5 e 5 bar mentre la temperatura è preferibilmente compresa fra 70 e 150°C. In caso di impiego di reattori PFR, la temperatura è distribuita in modo da dare due o più zone riscaldate a temperature differenziate.

Gli iniziatori impiegati sono quelli convenzionali utilizzati nella polimerizzazione dello stirene come, ad esempio, gli iniziatori radicalici perossidici organici. Esempi di tali iniziatori sono: dibenzoil perossido, ter-butyl perotattoato, ter-butyl perbenzoato, di-ter-butyl perossido, 1,1'-di-ter-butyl perossi-3,3,5-trimetilcicloesano, 1,1'-di-ter-butyl perossicicloesano, ecc. Questi iniziatori vengono aggiunti in quantità comprese fra 0,005 e 0,5% in peso rispetto al monomero.

Anche i trasferitori di catena sono quelli convenzionalmente utilizzati nella polimerizzazione dello stirene e sono scelti fra i mercaptani come, ad esempio, n-dodecil mercaptano, t-dodecil mercaptano (TDM), lauril mercaptano, stearil mercaptano, benzil mercaptano, cicloesil mercaptano, ecc. Questi trasferitori vengono aggiunti in

g/38

quantità comprese fra 0,005 e 0,5% in peso rispetto al monomero.

Terminata la polimerizzazione, dopo aver raggiunto il grado di conversione desiderato (65-95%), si effettua la rimozione sotto vuoto e ad alta temperatura (200-260°C) degli eventuali solventi presenti e dei monomeri non reagiti mentre il polimero risultante viene estruso, raffreddato e tagliato in granuli delle dimensioni desiderate. I prodotti gassosi rimossi vengono condensati ed eventualmente riciclati.

In alternativa, il procedimento oggetto della presente invenzione può essere realizzato in modo del tutto equivalente con un processo discontinuo in massa-sospensione utilizzando autoclavi agitate tipo batch-reactor.

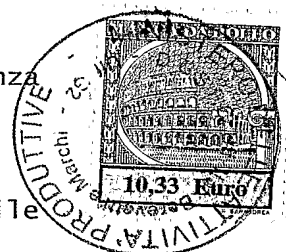
Costituisce, pertanto, secondo ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento in massa-sospensione per la preparazione dei (co)polimeri vinilaromatici rinforzati con gomma a morfologia strettamente bimodale costituiti dal 55 al 90% in peso di matrice polimerica rigida e dal 10 al 45% in peso di una fase gommosa dispersa all'interno di detta matrice polimerica rigida sotto forma di particelle aggraffate ed occluse ed in cui dette particelle di gomma sono costituite dal 60 al 99% in peso da particelle di morfologia a capsule o "core-shell" e da 1 al 40% in peso, preferibilmente 5-30%, da particelle a morfologia a salami, detto procedimento comprendendo:

438

- iv) sciogliere dal 3 al 20 % in peso di una gomma scelta fra gli omopolimeri ed i copolimeri di 1,3-alcadieni contenenti 40-100% in peso di monomero 1,3-alcadiene, e 0-60% in peso di uno o più monomeri monoetilenicamente insaturi, aventi parametro di solubilità (δ_1), e da 0,05 a 8,0% in peso di una gomma scelta fra gli omopolimeri ed i copolimeri di olefine o di 1,3-alcadieni incompatibili con la gomma precedente, aventi parametro di solubilità (δ_2) tale per cui $\delta_1 - \delta_2 \geq 0,5$, in un liquido costituito essenzialmente da almeno un monomero vinilaromatico;
- v) prepolimerizzare la soluzione risultante a temperatura compresa fra 50 e 250°C eventualmente in presenza di iniziatori di polimerizzazione e/o trasferitori di catena, fino all'inversione di fase;
- vi) terminare la polimerizzazione in fase acquosa in presenza di agenti sospendenti.


In questo tipo di processo le gomme, scelte fra quelle indicate precedentemente, vengono disciolte nei monomeri eventualmente in presenza di un solvente inerte, in quantità comprese fra 5 e 20% in peso rispetto al totale. Esempi di solventi inerti che possono essere impiegati nel procedimento oggetto della presente invenzione sono gli idrocarburi aromatici che sono liquidi alla temperatura di polimerizzazione come, ad esempio, toluene, etilbenzene, xileni, o loro miscele. La dissoluzione delle gomme nella miscela di monomeri ed

g/3



eventuale solvente è realizzata nella stessa autoclave di prepolimerizzazione (reattore batch) mantenuta a temperatura non superiore a 100°C.


Durante la reazione di prepolimerizzazione, il reattore viene mantenuto ad una pressione superiore a quella alla quale si ha l'evaporazione dei componenti alimentati. Di solito la pressione è compresa fra 0,5 e 5 bar mentre la temperatura è preferibilmente compresa fra 70 e 150°C, con una velocità di agitazione compresa fra 10 e 100 rpm. Gli iniziatori impiegati sono quelli convenzionali utilizzati nella polimerizzazione dello stirene come, ad esempio, gli iniziatori radicalici perossidici organici citati precedentemente. Esempi di tali iniziatori sono: dibenzoil perossido, ter-butyl perotato, ter-butyl perbenzoato, di-ter-butyl perossido, 1,1'-di-ter-butyl perossi-3,3,5-trimetilcicloesano, 1,1'-di-ter-butyl perossicicloesano, ecc. Questi iniziatori vengono aggiunti in quantità comprese fra 0,005 e 0,5% in peso rispetto al monomero.



Anche i trasferitori di catena sono quelli convenzionalmente utilizzati nella polimerizzazione dello stirene, citati precedentemente. Esempi di trasferitori sono scelti fra i mercaptani come, ad esempio, n-dodecil mercaptano, t-dodecil mercaptano (TDM), lauril mercaptano, stearil mercaptano, benzil mercaptano, cicloesil mercaptano, ecc. Questi trasferitori vengono aggiunti in quantità comprese fra

0,005 e 0,5% in peso rispetto al monomero.

Una volta effettuata la prepolimerizzazione con inversione di fase, si trasferisce il prepolimero in una seconda autoclave di tipo batch, lo si sospende in una fase acquosa (rapporto acqua/fase organica in peso compreso 1/1 e 3/2) contenente uno o più agenti sospendenti, ad esempio cloruro di sodio, naftalensolfonato sodico e/o poli-[(acido acrilico)-co-(2-etil-esil-acrilato)], si aggiungono eventuali iniziatori perossidici o trasferitori mercaptanici e si completa la polimerizzazione, scaldando a temperature comprese fra 100°C e 170°C, fino a conversione completa dei monomeri a polimero. Al termine si recupera il polimero con metodi tradizionali.




Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, di seguito vengono riportati alcuni esempi illustrativi che non rivestono in alcun caso carattere limitativo.

ESEMPIO 1 (Riferimento)

In un'autoclave tipo batch da 50 l con agitatore ad ancora si sciolgono 4,2 kg di copolimero Stirene-Butadiene 40/60 BUNA BL 6533 TC (BAYER), 0,90 kg di olio di vaselina PRIMOL 352 (ESSO) e 30 g di antiossidante ANOX PP 18 in 24,9 kg di stirene monomero, agitando per 5 ore a 85°C. Quindi si aggiungono 24 g di trasferitore TDM e si effettua la prepolimerizzazione con graffaggio e inversione di fase,

riscaldando e agitando la soluzione così ottenuta per 5 ore e 30 minuti a 120°C. Durante la prepolimerizzazione si aggiungono due dosi da 3 g di TDM dopo 3 ore e dopo 5 ore da inizio riscaldamento a 120°C. Al termine si trasferisce il prepolimero in una seconda autoclave da 100 l con agitatore ad elica e lo si sospende in una fase acquosa (rapporto acqua/organico = 1/1) contenente NaCl (0,11% in peso), naftalensolfonato sodico (0,31% in peso) e poli-[(acido acrilico)-co-(2-etil-esil-acrilato)] (0,13% in peso). Si aggiungono 30 g di diterziariobutil-perossido e si effettua la polimerizzazione fino a conversione totale del monomero e reticolazione della fase gommosa, riscaldando sotto agitazione per 1 ora a 120°C, 2 ore a 140°C, 3 ore a 155°C. Al termine il polimero in perle viene lavato, essiccato e granulato in estrusore. L'analisi al microscopio elettronico in trasmissione (TEM) del polimero evidenzia una fase gommosa con particelle a "capsule" o "core-shell" da 0.2 µm (figura 1). Le proprietà fisico-meccaniche su provini a iniezione del polimero ottenuto sono illustrate in tabella 1.



ESEMPIO 2

Viene ripetuto l'esempio 1, con l'unica differenza che al posto del solo copolimero BUNA BL 6533 TC si usa una miscela costituita da 3,6 kg di copolimero BUNA BL 6533 TC e da 0,6 kg di poliisoprene IR 2200 L (NIPPON ZEON).

L'analisi al microscopio elettronico in trasmissione

(TEM) del polimero evidenzia una fase gommosa con distribuzione "strettamente bimodale" comprendente particelle a "capsule" o "core-shell" da 0,20 μm e particelle a "salami" da 2,0 μm (figura 2). Le proprietà fisico-meccaniche su provini a iniezione del polimero ottenuto sono illustrate in tabella 1.

ESEMPIO 3

Viene ripetuto l'esempio 2, con l'unica differenza si usa una miscela costituita da 3,0 kg di copolimero BUNA BL 6533 TC e da 1.2 kg di poliisoprene IR 2200 L (NIPPON ZEON).

L'analisi al microscopio elettronico in trasmissione (TEM) del polimero evidenzia una fase gommosa con distribuzione "strettamente bimodale" comprendente particelle a "capsule" o "core-shell" da 0,2 μm e particelle a "salami" da 2,2 μm (figura 3). Le proprietà fisico-meccaniche su provini a iniezione del polimero ottenuto sono illustrate in tabella 1.



TABELLA 1

PROPRIETA'	UNITA' DI MISURA	ESEMPIO 1	ESEMPIO 2	ESEMPIO 3
MFI(200°C-5kg) ISO 1133	g/10'	7.0	9.9	9.9
VICAT 5 KG ISO 306	°C	88.2	87.6	87.8
IZOD ASTM D 256 1/2*1/2 int	J/m	53	65	92
IZOD ASTM D 256 1/2*1/8 int	J/m	60	87	121
IZOD ISO 180/1A int.	kJ/m²	4.8	4.9	8.2
CHARPY ISO 179/1A int.	kJ/m²	4.3	4.4	6.5
GLOSS (20°) ASTM D 526	%	71	29	13
GLOSS (60°) ASTM D 526	%	96	77	61
TRAZIONE ISO 527				
σ_s	MPa	30.3	26.6	25.6
σ_R	MPa	23.2	19.9	19.4
ϵ_R	%	20.6	21.1	28.4
MODULO ELASTICO	MPa	1950	1850	1890
FLESSIONE ISO 178				
σ_{MAX}	MPa	48.2	42.5	39.0
MODULO ELASTICO	MPa	2090	1990	1940
BALL DROP ISO 6603/2 2mm	J	1.8	15.0	14.7
BALL DROP ISO 6603/2 3mm	J	7.6	22.8	21.2

Handwritten signature

RIVENDICAZIONI

1. (Co)polimeri vinilaromatici rinforzati con gomma a morfologia strettamente bimodale che comprendono dal 55 al 90% in peso di matrice polimerica rigida e dal 10 al 45% in peso di una fase gommosa dispersa all'interno di detta matrice polimerica rigida sotto forma di particelle aggraffate ed occluse ed in cui dette particelle di gomma sono costituite dal 60 al 99% in peso da particelle di morfologia a capsule o "core-shell" e da 1 al 40% in peso da particelle a morfologia a salami, dette percentuali essendo misurate sulla base del peso delle sole particelle di gomma.
2. (Co)polimeri secondo la rivendicazione 1, in cui le particelle core-shell hanno un diametro medio compreso fra 0.10 e 0.30 μm , mentre le particelle con struttura a salami hanno un diametro medio compreso fra 1 e 5 μm .
3. (Co)polimeri secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui i prodotti elastomerici in grado di fornire una fase gommosa dispersa nella matrice rigida polimerica sotto forma di particelle aggraffate ed occluse con morfologia a capsule o "core-shell" sono scelti fra gli omopolimeri ed i copolimeri di olefine o di 1,3-alcadieni contenenti 40-100% in peso di monomero 1,3-alcadiene e 0-60% in peso di uno o più monomeri monoetilenicamente insaturi.
4. (Co)polimeri secondo la rivendicazione 3, in cui il

931

prodotto elastomerico è scelto fra le gomme lineari biblocco del tipo S-B, dove S rappresenta un blocco polistirenico di peso molecolare medio Mw compreso fra 5.000 e 80.000 mentre B rappresenta un blocco polibutadienico di peso molecolare medio Mw compreso fra 2.000 e 250.000.

gpl

5. (Co)polimeri secondo la rivendicazione 3 o 4, in cui la quantità di blocco S è compresa tra 10 e 50% in peso rispetto al totale della gomma S-B.
6. (Co)polimeri secondo la rivendicazione 5, in cui il prodotto elastomerico è il copolimero a blocchi stirene-butadiene avente un contenuto di stirene pari al 40% in peso e viscosità in soluzione, misurata a 23°C in una soluzione al 5% in peso in stirene, compresa fra 35 e 50 cPs.
7. (Co)polimeri secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui i prodotti elastomerici in grado di fornire una fase gommosa dispersa nella matrice rigida polimerica sotto forma di particelle aggraffate ed occluse con morfologia a salami sono scelti fra gli omopolimeri ed i copolimeri di olefine o di 1,3-alcadieni incompatibili con i prodotti elastomerici che forniscono la fase gommosa a capsule.
8. (Co)polimeri secondo la rivendicazione 7, in cui il criterio di scelta di detti elastomeri incompatibili è che sia maggiore o uguale a 0,5 la differenza fra il parametro

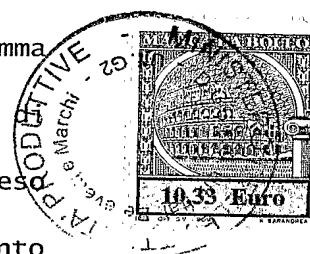
di solubilità secondo Hildebrand dell'elastomero che produce le particelle gommose a "capsule" e il parametro di solubilità secondo Hildebrand dell'elastomero che produce le particelle gommose a "salami".


9. (Co)polimeri secondo la rivendicazione 8, in cui il prodotto elastomerico è il poliisoprene con viscosità in soluzione, misurata a 23°C in una soluzione al 5% in peso in stirene, compresa fra 100 e 1000 cPs.

10. Procedimento in massa-continua per la preparazione dei (co)polimeri vinilaromatici rinforzati con gomma a morfologia strettamente bimodale costituiti dal 55 al 90% in peso di matrice polimerica rigida e dal 10 al 45% in peso di una fase gommosa dispersa all'interno di detta matrice polimerica rigida sotto forma di particelle aggraffate ed occluse ed in cui dette particelle di gomma sono costituite dal 60 al 99% in peso da particelle morfologia a capsule o "core-shell" e da 1 al 40% in peso da particelle a morfologia a salami, detto procedimento comprendendo:

i) sciogliere dal 3 al 20 % in peso di una gomma scelta fra gli omopolimeri ed i copolimeri di 1,3-alcadieni contenenti 40-100% in peso di monomero 1,3-alcadiene, e 0-60% in peso di uno o più monomeri monoetilenicamente insaturi, aventi parametro di solubilità (δ_1), e da 0,05 a 8,0% in peso di una gomma

931



- scelta fra gli omopolimeri ed i copolimeri di olefine o di 1,3-alcadieni incompatibili con la gomma precedente, aventi parametro di solubilità (δ_2) tale per cui $\delta_1 - \delta_2 \geq 0,5$, in un liquido costituito essenzialmente da almeno un monomero vinilaromatico;
- ii) polimerizzare la soluzione risultante a temperatura compresa fra 50 e 250°C eventualmente in presenza di iniziatori di polimerizzazione e/o trasferitori di catena;
- iii) recuperare il (co)polimero vinilaromatico così ottenuto.
- 

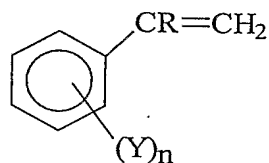
11. Procedimento in massa-sospensione per la preparazione dei (co)polimeri vinilaromatici rinforzati con gomma a morfologia strettamente bimodale costituiti dal 55 al 90% in peso di matrice polimerica rigida e dal 10 al 45% in peso di una fase gommosa dispersa all'interno di detta matrice polimerica rigida sotto forma di particelle aggraffate ed occluse ed in cui dette particelle di gomma sono costituite dal 60 al 99% in peso da particelle di morfologia a capsule o "core-shell" e da 1 al 40% in peso da particelle a morfologia a salami, detto procedimento comprendendo:

- iv) sciogliere dal 3 al 20 % in peso di una gomma scelta fra gli omopolimeri ed i copolimeri di 1,3-alcadieni contenenti 40-100% in peso di monomero 1,3-alcadiene,

e 0-60% in peso di uno o più monomeri monoetilenicamente insaturi, aventi parametro di solubilità (δ_1), e da 0,05 a 8,0% in peso di una gomma scelta fra gli omopolimeri ed i copolimeri di olefine o di 1,3-alcadieni incompatibili con la gomma precedente, aventi parametro di solubilità (δ_2) tale per cui $\delta_1 - \delta_2 \geq 0,5$, in un liquido costituito essenzialmente da almeno un monomero vinilaromatico;

- v) prepolimerizzare la soluzione risultante a temperatura compresa fra 50 e 250°C eventualmente in presenza di iniziatori di polimerizzazione e/o trasferitori di catena, fino all'inversione di fase;
- vi) terminare la polimerizzazione in fase acquosa in presenza di agenti sospendenti.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 10 o 11, in cui il monomero vinilaromatico è scelto fra quelli di formula generale (I):




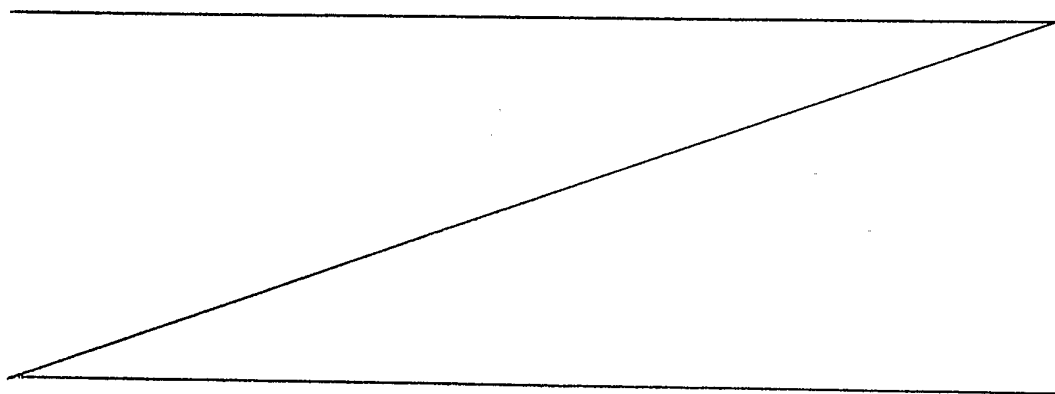
(I)

in cui R è un idrogeno o un gruppo metile, n è zero o un intero compreso fra 1 e 5 e Y è un alogeno, come cloro o bromo, o un radicale alchilico o alcossilico avente da 1 a 4 atomi di carbonio.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 10, 11 o 12, in cui

Le gomme vengono disciolte nei monomeri eventualmente in presenza di un solvente inerte in quantità che può essere presente in quantità comprese fra 5 e 20% in peso rispetto al totale.

14. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 10 a 13, in cui la dissoluzione delle gomme nella miscela di monomeri ed eventuale solvente è realizzata in un miscelatore mantenuto a temperatura non superiore a 100°C.
15. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti da 10 a 14, in cui durante la reazione di (pre)polimerizzazione in soluzione, i reattori sono mantenuti ad una pressione compresa fra 0,5 e 5 bar e ad una temperatura compresa fra 70 e 150°C, mentre durante la polimerizzazione in sospensione la temperatura è compresa fra 100 e 170°C.
16. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti da 10 a 15, in cui gli iniziatori vengono aggiunti in quantità comprese fra 0,005 e 0,5% in peso rispetto al monomero.
- 



17. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti da 10 a 16, in cui i trasferitori di catena vengono aggiunti in quantità comprese fra 0,005 e 0,5% in peso rispetto al monomero.

Milano, **11 LUG. 2003**

[Handwritten signature]

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

Giambattista Cavaliere

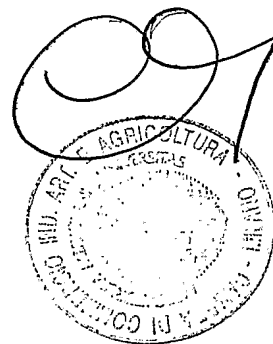
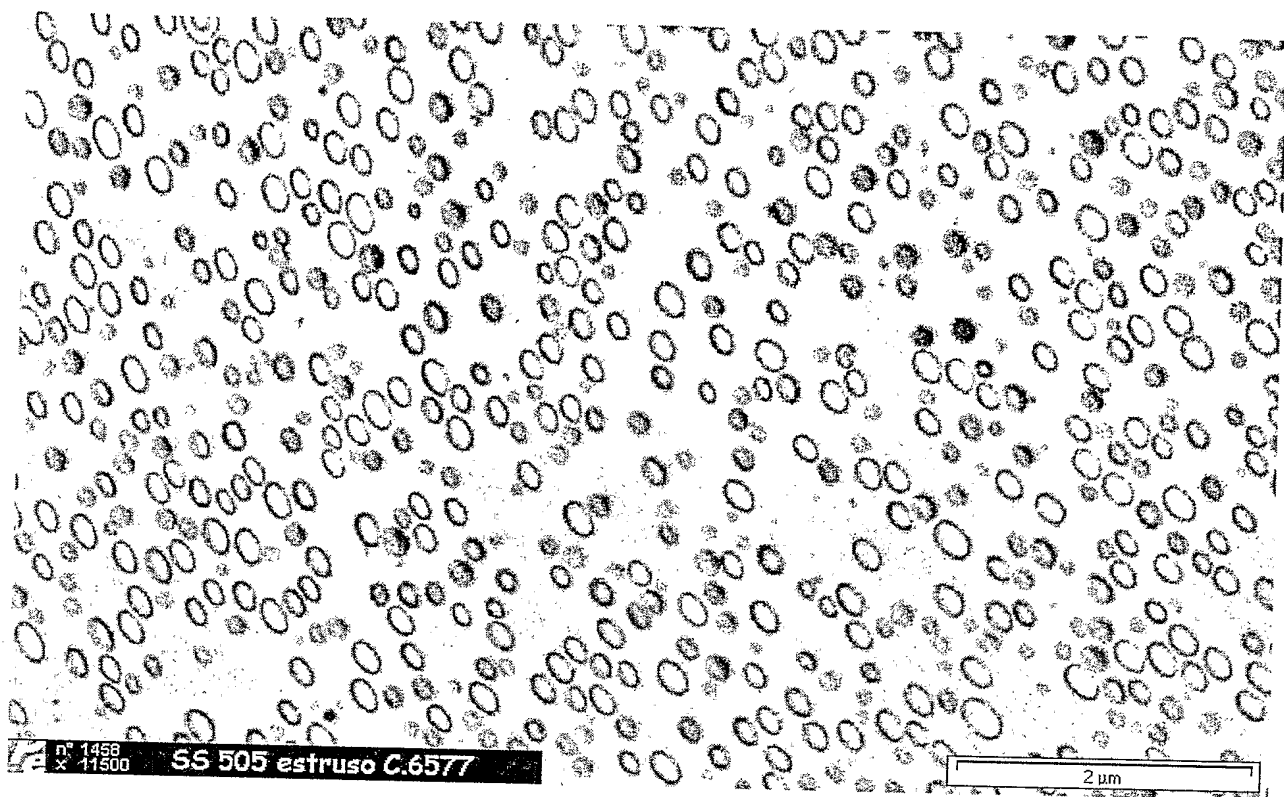


FIGURA 1: ESEMPIO 1 - ANALISI T.E.M. X 11500



giacchi & c.

MI 2003A001420

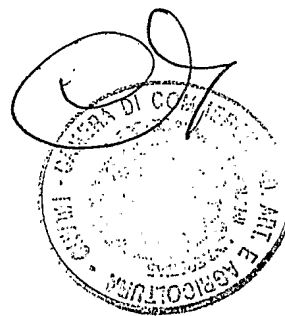
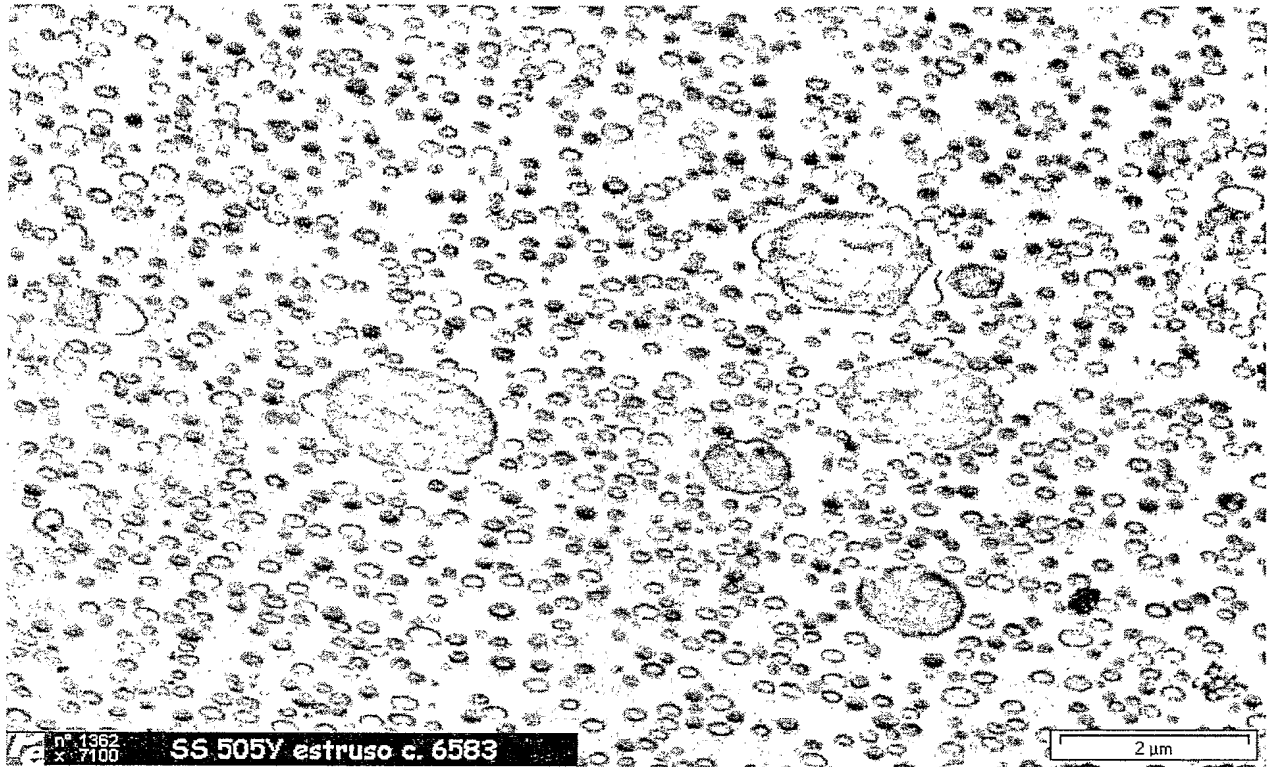


FIGURA 2 : ESEMPIO 2 - ANALISI T.E.M. X 7100

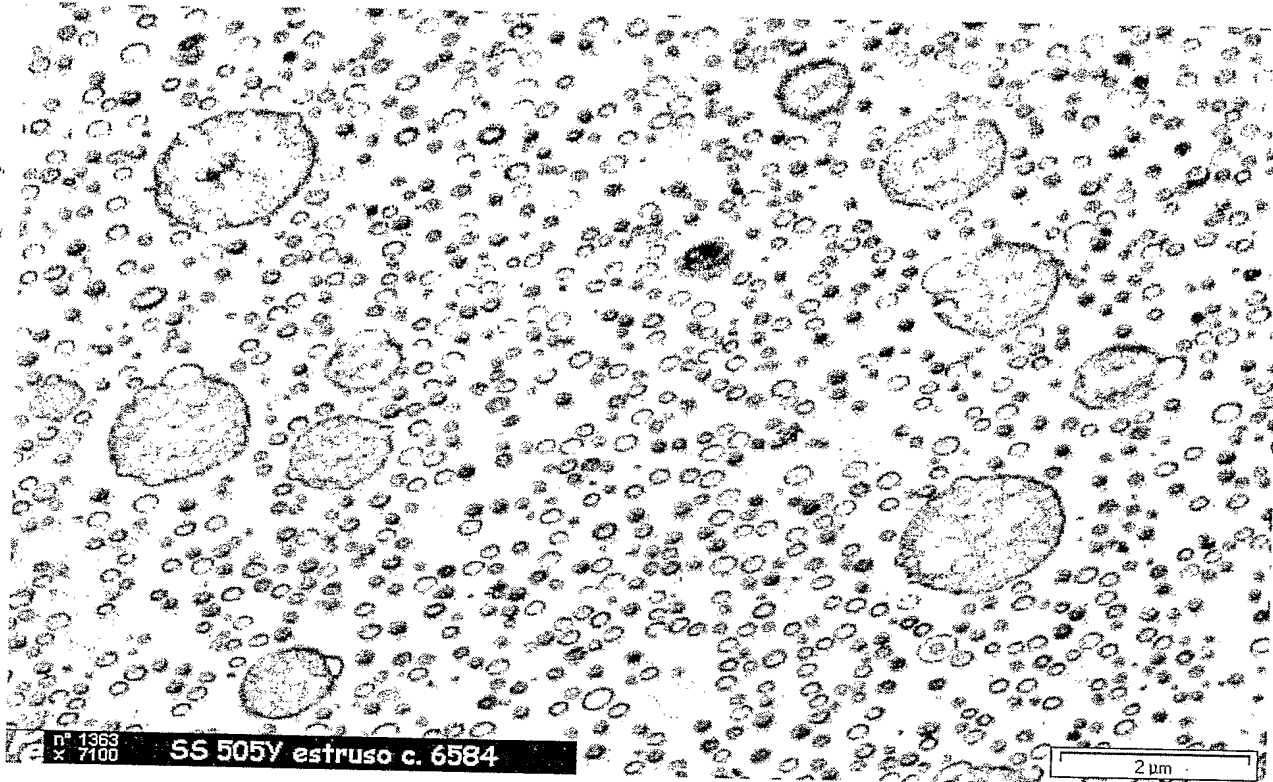


giunta H/Ve level

MI 20031001420

OG

FIGURA 3 : ESEMPIO 3 - ANALISI T.E.M. X 7100



giambattista level

MI 2003A001420

